

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06345430 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 12 . 94**

(51) Int. Cl.

C01G 19/02
C08K 3/22
C09D 5/24
H01B 1/00
H01B 1/08

(21) Application number: **05165930**

(22) Date of filing: **14 . 06 . 93**

(71) Applicant: **MITSUI MINING & SMELTING CO LTD**

(72) Inventor: **HAYASHI HISAO**
SATOU NORISUKE
KASAHARA NOBUYORI
YOSHIMARU KATSUHIKO

(54) **HIGHLY ELECTRICALLY CONDUCTIVE
ULTRAFINE-POWDERED TIN DIOXIDE AND
PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the nontoxic, safe tin dioxide, free from blue-black color due to antimony, excellent in transparency in itself, capable of giving any color tone through its combination with colorants, and improved in moisture resistance and stability with time.

CONSTITUTION: The objective electrically conductive ultrafine tin dioxide consisting of (A) tin dioxide and (B) at least one kind of dopant selected from each 0.1-10wt.%, on a tin dioxide basis, of pentavalent Nb and Ta, having the following characteristics: (1)

particle diameter for D_{90} in particle size distribution: 0.01-5 μ m; (2) specific surface area: 5-100m²/g, and (3) volume resistivity: 10⁻²-10³ Ω .cm. The ultrafine tin dioxide can be obtained by the following process: a reaction vessel is charged with a solution containing a stannic salt and a Nb and/or Ta compound(s) and a neutralizing the solution separately and simultaneously, immediately followed by high-speed agitation of both the solutions together; in this case, the inside of the vessel is maintained at a specified constant pH level within the pH range of 2-12 and a coprecipitate is deposited continuously, recovered, dried, and then baked in an inert or weakly reductive atmosphere to impart the objective tin dioxide with electrical conductivity.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345430

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 19/02		B		
C 0 8 K 3/22	K A E			
C 0 9 D 5/24	P Q W			
H 0 1 B 1/00		A 7244-5G		
1/08		7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-165930	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月14日	(72) 発明者	林 尚男 山口県下関市彦島迫町5-4-5
		(72) 発明者	佐藤 法祐 山口県下関市彦島迫町5-4-14
		(72) 発明者	笠原 暢順 埼玉県狭山市水野812-9
		(72) 発明者	吉丸 克彦 埼玉県上尾市原市1380-1 B-208
		(74) 代理人	弁理士 山下 積平

(54) 【発明の名称】 高導電性超微粉二酸化スズ及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 二酸化スズと該二酸化スズの重量基準で0.1～10重量%の5価のNb及びTaからなる群から選ばれた少なくとも1種のドーパントとからなり、粒度分布におけるD₉₀の粒径が0.01～5μmであり、比表面積が5～100m²/gであり、体積抵抗率が10⁻²～10³Ω・cmである高導電性超微粉二酸化スズ、及び第二スズ塩及びNb又はTaの化合物を含有する溶液と中和溶液とをそれぞれ別々に同時に反応槽に導入し、導入後直ちに両溶液を一緒に高速攪拌し、この際反応槽内をpH2～12の範囲内で所定の一定pH値に維持して共沈殿物を連続的に析出させ、共沈殿物を回収し、乾燥し、その後不活性又は弱還元性雰囲気中で焼成して導電性を付与することからなる製造方法。

【効果】 毒性が無く安全であり、アンチモンに起因するような青黒味が無く、それ自体透明性に優れており、着色剤を併用することにより任意の色調を得ることができ、対湿性、経時安定性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化スズと該二酸化スズの重量基準で0.1～10重量%の5価のNb及びTaからなる群から選ばれた少なくとも1種のドーパントとからなり、粒度分布におけるD₅₀の粒径が0.01～5μmであり、比表面積が5～100m²/gであり、体積抵抗率が10⁻²～10³Ω・cmであることを特徴とする高導電性超微粉二酸化スズ。

【請求項2】 第二スズ塩を0.5～10mol/lの濃度で含有し且つ該第二スズ塩を二酸化スズに換算した該二酸化スズの重量基準で0.1～10重量%のNb又はTaとなる量の5価のNb及びTaの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するアルカリ性溶液又は酸性溶液と、該Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液を中和する中和溶液とをそれぞれ別々に同時に連続して反応槽に導入し、導入後直ちに両溶液と一緒に高速攪拌して瞬時に両溶液の均一混合、均一核発生、共沈殿物の微細分散を促進し、この際反応槽内をpH2～12の範囲内で所定の一定pH値に維持して微細でシャープな粒度分布を持つ共沈殿物を連続的に析出させ、反応後の溶液及び反応共沈殿物をスラリーとして反応槽より連続して排出し、そのスラリーを固液分離処理して共沈殿物を回収し、乾燥し、その後不活性又は弱還元性雰囲気中、300～800℃で焼成して導電性を付与することを特徴とする高導電性超微粉二酸化スズの製造方法。

【請求項3】 Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液及び中和溶液をそれぞれ別々に同時に連続して反応槽の槽底に導入し、槽底より反応槽上部への連続した上向流となし、反応後の溶液及び反応共沈殿物をスラリーとして反応槽上部より連続して排出することを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高導電性超微粉二酸化スズ及びその製造方法に関し、更に詳しくは、長期間の貯蔵安定性を有し、帯電・静電防止機能が要求される薄膜塗料分野、荷電調整が要求される複写機関連の帯電ローラー、感光ドラム、トナー等の分野、アンチモンの毒性が問題視される帯電・静電防止分野、ガスセンサー用焼結体原料粉末としての分野、埃付着防止が要求されるCRT、ブラウン管等の分野、光ディスク、FD、テープ等の磁気記録媒体分野、太陽電池、液晶ディスプレイ等の内部電極、更には電極改質剤として電池分野等に利用され、またその利用の際に、塗料、インク、エマルジョン、繊維その他のポリマー中に容易に分散混練でき、塗料に添加して薄膜として被覆された場合に高透明性であり、且つ導電性に優れた高導電性超微粉二酸化スズ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリマーは導電性粒子の添加により導電性になり得ることが知られており、プラスチックや塗料等に混入してそれらに導電性を付与することのできる微細物質として、金属粒子又はカーボンブラック粒子、並びに酸化亜鉛粒子もしくはヨウ化物の如き半導体酸化物からなる粒子、アンチモンあるいはフッ素等をドーブした酸化錫粉末、アルミニウム等をドーブした酸化亜鉛粉末あるいは酸化錫を被覆した酸化チタン、酸化アルミニウム等の粉末、並びに酸化錫を被覆したガラスファイバー、チタン酸アルカリ金属塩繊維、酸化チタン繊維等の物質が知られている。

【0003】 金属粒子又はカーボンブラック粒子の使用に伴う欠点は、そのような添加剤を含むポリマーは黒色となることであり、このことが多くの場合に望ましくないことである。酸化亜鉛粒子を使用すると、温度・湿度依存性により導電性がばらつくという望ましくない結果を招く。また、アンチモンをドーブした酸化錫粉末は導電性付与性に優れているがそのアンチモンドープに起因して青黒味の色調を呈するので白色度に若干問題があり、更にそのアンチモンの毒性が懸念され、従ってその用途が限定されていた。それでアンチモンを含有しない導電性粉末として酸化錫で被覆された酸化チタン粉末の製造方法が開示されている（特開平4-154621号）。

【0004】 従来、導電性二酸化スズの製造方法としては、加熱水中で塩化スズ及び塩化アンチモンを加水分解して共沈殿物として得る方法（特開昭56-156606号）や、アルカリ物質を添加してpH8以上に維持しながら加熱水中で塩化スズ及び塩化アンチモンを加水分解して共沈殿物として得る方法（特開昭57-71822号）が知られている。しかし、これらの方法で得られるアンチモンをドーブした二酸化スズは導電性には優れているが、アンチモンのドーブに起因して青黒味の色調を呈するので白色度に問題があり、また、アンチモンの毒性が懸念されるので用途が限定されている。更に、それらの加水分解反応による製造方法では粒径のコントロールが困難で、ブロードな粒度分布の粉末になることが多いという問題がある。

【0005】 また、第二スズ塩及びアンチモン塩を含む酸性溶液とアルカリ溶液との中和沈殿反応により得られた共沈殿物を空气中（酸化性雰囲気中）で焼成して導電性二酸化スズを製造する方法（特開昭63-112421号、特開平4-62713号及び特開平4-77317号）も知られている。しかし、これらの方法で得られる二酸化スズもアンチモンのドーブに起因した上記と同様の問題があり、また、中和沈殿反応は両液の拡散が遅く、濃度が不均一になり、核発生の時期が揃わず、ブロードな粒度分布の沈殿が析出することになる。しかも、析出後も速やかに反応槽外に排出されず、反応槽中に長く滞留する間に結晶成長が進み、粒径の大きな粉末にな

る。

【0006】アンチモンを含まない導電性二酸化スズの製造方法としては、 $\text{pH}10$ 以上のアルカリ溶液に塩化スズ溶液を滴下し、沈殿させ、その共沈殿物を真空中又は還元性雰囲気中で焼成して高導電性超微粉二酸化スズを得る方法（特公昭62-1572号、特公昭62-1573号、特公昭62-1574号及び特開平2-32213号）が知られている。この場合にはアンチモンの毒性の問題はないが、得られる二酸化スズ粉末の体積抵抗率はいずれも $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、また、一般に湿度変化に対してその導電性は必ずしも安定ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】アンチモンを含有しない二酸化スズはアンチモンを含有する二酸化スズよりも一般に体積抵抗率が高く、また長期間の貯蔵で導電性の劣化招くので二酸化スズに良好な導電性を付与するためにアンチモン等のドーパントを添加しているが、近年アンチモンのドーパに起因する青黒味の色調及びアンチモンの毒性が問題視されている。それでアンチモンを含有せず、色調が改善されており、安全であり、経時安定性に優れており且つ導電性の向上した二酸化スズが強く求められている。更に、塗料に添加して薄膜として被覆した場合の高透明性も要求されているため、可視光（ $400 \sim 800 \text{ nm}$ ）の半波長以下の一次粒子径にし、樹脂中の分散性を高めることが好ましい。

【0008】本発明者らは上記のような事情に鑑み、上記のような欠点のない高導電性超微粉二酸化スズ及びその製造方法を提供することを目的として鋭意検討を重ねて、本発明を完成した。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の高導電性超微粉二酸化スズは、二酸化スズと該二酸化スズの重量基準で $0.1 \sim 10$ 重量%の5価のNb及びTaからなる群から選ばれた少なくとも1種のドーパントとからなり、粒度分布における D_{90} の粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、体積抵抗率が $10^{-2} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする。

【0010】また、本発明の高導電性超微粉二酸化スズの製造方法は、第二スズ塩を $0.5 \sim 10 \text{ mol/l}$ の濃度で含有し且つ該第二スズ塩を二酸化スズに換算した該二酸化スズの重量基準で $0.1 \sim 10$ 重量%のNb又はTaとなる量の5価のNb及びTaの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するアルカリ性溶液又は酸性溶液と、該Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液を中和する中和溶液とをそれぞれ別々に同時に連続して反応槽（例えば、反応槽の槽底）に導入し、導入後直ちに両溶液と一緒に高速攪拌して瞬時に両溶液の均一混合、均一核発生、共沈殿物の微細分散を促進し、この際反応槽内を $\text{pH}2 \sim 12$ の範囲内で所定の

定 pH 値に維持して微細でシャープな粒度分布を持つ共沈殿物を連続的に析出させ、反応後の溶液及び反応共沈殿物をスラリーとして反応槽（例えば、反応槽上部）より連続して排出し、そのスラリーを固液分離処理して共沈殿物を回収し、乾燥し、その後不活性又は弱還元性雰囲気中、 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して導電性を付与することを特徴とする。

【0011】本発明の高導電性超微粉二酸化スズは体積抵抗率が低く、経時安定性に優れ、しかも高導電性超微粉二酸化スズ自体が白色あるいは透明性に優れ、それで高導電性超微粉二酸化スズと共に着色剤を添加することによって任意の色調が得られ、またアンチモンを含有していないので毒性の問題もなく、樹脂中への高い分散性を有し、高品質で安価なものである。

【0012】本明細書において、粒度分布における D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} の粒径とは、微粉の量を粒径の小さい方から累積してそれぞれ10%、50%及び90%となる部分の微粉の粒径を意味する。

【0013】以下、本発明を更に詳細に説明する：本発明の高導電性超微粉二酸化スズにおいては、二酸化スズの重量基準で $0.1 \sim 10$ 重量%の5価のNb及びTaからなる群から選ばれた少なくとも1種のドーパントを含有する。該ドーパントの含有量が 0.1 重量%未満の場合には、その添加効果が発揮されず、また 10 重量%を越えて添加しても添加効果が頭打ちとなり、逆に導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。本発明の高導電性超微粉二酸化スズにおいては、粒度分布における D_{90} の粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、体積抵抗率が $10^{-2} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ である。粒度分布における D_{90} の粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であるか、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合には、低温焼成でも焼結する傾向が高くなるので好ましくない。また、粒度分布における D_{90} の粒径が $5 \mu\text{m}$ を越えるか、比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合には、粗大粒子となり、塗料に添加して薄膜として被覆した場合に透明性を損なう傾向が高くなるので好ましくない。本発明の目的を達成するためには体積抵抗率が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが必要であり、また、本発明の製造方法で得られる高導電性超微粉二酸化スズの体積抵抗率の下限は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0014】本発明の製造方法においては、用いるNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液は酸性溶液又はアルカリ性溶液のいずれでもよく、またその第二スズ塩、Nb化合物、Ta化合物としては特に限定されるものではない。例えば、Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液が酸性溶液である場合には、第二スズ塩として塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズ、酢酸スズ等を用いることができ、Nb化合物又はTa化合物として塩化物、フッ化物、硫酸塩、ハロゲン化物等を用いることができ、それらのNb化合物又はTa化合物を溶液、例えば水溶液、

アルコール溶解液として第二スズ塩溶液に添加してNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液として用いることができる。また、Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液がアルカリ性溶液である場合には、第二スズ塩としてスズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム等を用いることができ、Nb化合物又はTa化合物として塩化物、フッ化物、硫酸塩、ハロゲン化物、 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 等を用いることができ、それらのNb化合物又はTa化合物を溶液、例えば水溶液、アルコール溶解液として第二スズ塩溶液に添加してNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液として用いることができる。

【0015】Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液中の第二スズ塩の濃度は0.5~1.0mol/l (SnO_2 として75~1500g/l)であることが好ましい。第二スズ塩の濃度が0.5mol/l未満の場合には生産能力が低すぎ、また第二スズ塩の濃度が1.0mol/lを超える場合にはpH値を一定に維持することが困難であり、そのことに起因して粒度分布がブロードになりやすく、またpH電極等へのスケールの付着等の問題が発生しやすくなるので好ましくない。Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液中のNb化合物又はTa化合物の濃度は第二スズ塩を二酸化スズに換算した該二酸化スズの重量基準で0.1~1.0重量%であることが好ましい。その添加量が0.1重量%未満の場合には、その添加効果が発揮されず、また1.0重量%を越えて添加しても添加効果が頭打ちとなり、逆に導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0016】上記のNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液を中和する中和溶液としては、Nb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液が酸性溶液である場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウム等の水溶液を用いることができ、またNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液がアルカリ性溶液である場合には、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等の希釈水溶液を用いることができる。中和溶液の濃度はNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液の濃度の0.5~5倍であることが好ましい。中和溶液の濃度が希薄過ぎると廃液量がいたずらに増加して廃液処理に費用がかさみ、逆に中和溶液の濃度が濃厚過ぎるとpH値を一定に維持することが困難であり、そのことに起因して粒度分布がブロードになりやすく、またpH電極等へのスケールの付着等の問題が発生しやすくなるので好ましくない。

【0017】本発明の製造方法においては、両溶液が出会う反応槽内、好ましくは反応槽の槽底付近で両溶液を一緒に高速攪拌するので、不均一沈殿が未然に防止され、瞬時に両溶液の均一混合、均一核発生、共沈殿物の微細分散が促進される。なお、この際に、反応槽内をpH2~12、好ましくはpH3~9の範囲内で所定の一定pH値に維持する。このpH範囲を逸脱すると反応効率が低下して二酸化スズの回収率が低下するので好まし

くなく、更にpHが2未満の場合には粒度分布がブロードで粗大粒子となり、塗料に添加して薄膜として被覆した場合に透明性を損なう傾向が高くなるので好ましくない。また、pHが12を越える場合には析出粒子がマイナスに帯電するので二次凝集が起こりにくく、粒子径が微細になりすぎ、従って後工程の固液分離が困難になり、また洗浄によってもアルカリ分を除去し切れないため、得られる二酸化スズの導電性を悪化させるので好ましくない。本発明の製造方法において反応槽内を所定の一定pH値に維持することはNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液及び中和溶液の導入流量を調整することによって容易に達成できる。

【0018】本発明の製造方法においては、所定量のNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液及び中和溶液をそれぞれ別々に同時に連続して反応槽に導入し、反応後の溶液及び反応共沈殿物をスラリーとして反応槽より連続して排出し、好ましくは、所定量のNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液及び中和溶液をそれぞれ別々に同時に連続して反応槽の槽底に導入し、槽底より反応槽上部への連続した上向流となし、反応後の溶液及び反応共沈殿物をスラリーとして反応槽上部より連続して排出し、そのスラリー量は導入されたNb又はTa化合物含有第二スズ塩溶液及び中和溶液の合計量と同量であり、従って常に一定量が反応槽中に滞留する。また両溶液の混合液は常に一定のpHに維持されており且つ高速攪拌されており、しかも均一に溶解していたNb又はTaが核発生のポイントになり同じタイミングでの二酸化スズの均一析出を促進するので、瞬時に両溶液の均一混合、均一核発生、共沈殿物の微細分散が促進され、微細でシャープな粒度分布を持つ水と二酸化スズの均一共沈殿物が連続的に析出される。なお、この沈殿反応は、特に限定されないが、一般的には30~90℃で実施される。

【0019】上記のようにして得られたスラリーを固液分離処理（濾過）し、洗浄して共沈殿物を回収し、乾燥し、その後不活性又は弱還元性雰囲気中、300~800℃、好ましくは450~700℃で焼成する。焼成温度が300℃未満の場合には二酸化スズが十分には結晶化されないで導電性が不十分である。また、800℃を越える場合には焼結して粗大粒子が生じ、塗料に添加して薄膜として被覆した場合に透明性が得られない。

【0020】本発明の製造方法で採用する焼成雰囲気は N_2 、He、Ne、Ar、Kr等の不活性ガス雰囲気でも、これらの不活性ガスに H_2 又はCO等の還元性ガスを20 vol%以下、好ましくは0.1~5 vol%の濃度で添加した弱還元性雰囲気でもよい。不活性ガス中に添加する還元性ガスの濃度が20 vol%を越える還元性雰囲気を用いると、化学量論比の二酸化スズよりも更に還元が進み、空気中に取り出した際に、急激に酸化され、時には発火して焼結することがある。また、還元を進んで生成二酸化スズが濃い茶褐色になり、色調の面で好ま

しくない。

【0021】本発明の製造方法において、詳細は不明であるが、弱還元性雰囲気は二酸化スズ中の電子密度（キャリア濃度）を増加させて導電性を付与するのに貢献している。これは、二酸化スズ焼結体ガスセンサーが水素等の可燃性ガスに触れた際に導電性が向上するという良く知られた現象と類似している。即ち、還元処理により二酸化スズ表面が局部的に金属スズに還元され、フェルミレベルが電導帯に移動して導電化されることによるものと思われる。従って、焼成雰囲気を弱還元性雰囲気とし、二酸化スズ SnO_2 の化学量論比から僅かに酸素欠損が生じた程度 SnO_{2-x} に焼成することが好ましい。詳細な機構は不明であるが、Nb、Taは焼成工程を通じて導電性付与に寄与し、焼成後はドーパント無しの二酸化スズに比較して酸素欠損を安定に保護し、経時安定性に寄与する。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されるものではない。

【0023】実施例1

NbCl_5 11.7 g (Nb換算量4 g) を47 gの36% HCl に溶解し、60重量% SnCl_4 溶液1141 g (SnO_2 換算量で396 g)と水750 gとを混合して1.5リットルのNb化合物含有第二スズ塩溶液を得た。また、25%アンモニア水1.5リットルと水1.5リットルとを混合して3リットルの中和溶液を得た。両溶液を6000 rpmの高速攪拌中の反応槽の槽底に定量ポンプで連続して送液した。Nb化合物含有第二スズ塩溶液の流量を40 ml/minに固定し、反応槽内のpH値がpH3、pH5及びpH7の各値で安定するように中和溶液の流量をそれぞれ5.3 ml/min付近、5.7 ml/min付近及び6.3 ml/min付近で調整した。各々のpHにおける反応時間は10分程であり、この間の反応槽中の温度は各々60～80℃であった。得られた各々のpH毎のスラリーを反応槽の上部より連続して排出し、順次個別に濾過し、洗浄し、乾燥させた後、水平環状炉中で $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス(300 ml/min+25 ml/min)雰囲気下で各々450℃で2時間焼成した。

【0024】得られた各々の粉末を2 ton/cm²の圧力で加圧成形して試験片を作成し、試験片の体積抵抗率は三菱油化製、抵抗測定器ロレスタAPを用いて測定し、粉末の比表面積はカンタクローム製、カンタソープを用いてBET法で測定し、粒度分布はリーズ&ノースラップインストルメント社製、マイクロトラックを用いて測定し、色差はスガ試験機製、カラーコンピューター色差計

SM-5型を用いて L^* 、 a^* 、 b^* を測定した。ここで、粒度分布測定の前処理として、分散剤ヘキサメタリン酸ソーダを添加した水溶液中に粉末を入れ、10分間超音波照射した懸濁液を試料として使用した。それらの評価結果を表1に示す。

【0025】実施例2

TaCl_5 19.8 g (Ta換算量10 g)をエタノール100 mlに溶解した溶液及び60重量% SnCl_4 溶液1412 g (SnO_2 換算量で490 g)と水とを混合して1.6リットルのNb化合物含有第二スズ塩溶液を得た。また、中和溶液として25% NaOH 水溶液を2.5リットル調製した。この後は実施例1と同様に処理し、実施例1と同様に評価した。それらの評価結果を表1に示す。

【0026】実施例3

32.3 gの $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nb換算量10 g)を25% NaOH 水溶液100 mlに溶解した溶液及び $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40%Sn) 1950 g (SnO_2 換算量で990 g)と水5900 gとを混合して6リットルのNb化合物含有第二スズ塩溶液を得た。また、20% H_2SO_4 水溶液を10リットル調製して中和溶液とした。この両溶液を用いて、pHをそれぞれ5、7及9とする以外は実施例1と同様の処理によって得られた乾燥後の粉末を水平環状炉中で N_2 ガス流量300 ml/minで各々600℃、500℃及び400℃で2時間焼成した。得られた各々の粉末を実施例1と同様に評価した。それらの評価結果を表1に示す。

【0027】比較例1

Nbを添加しなかった以外は実施例1と同様に処理し、同様に評価した。それらの評価結果を表1に示す。

【0028】比較例2

反応槽中のpHをそれぞれ1及び13に変更した以外は実施例1と同様に処理し、同様に評価した。それらの評価結果を表1に示す。

【0029】比較例3

特開昭56-156606号公報に記載の発明と同様な加熱加水分解法によって超微粉二酸化スズの析出を試みた。即ち、 SnCl_4 51.3 g (SnO_2 換算量で29.7 g)及び NbCl_5 8.7 g (Nb換算量0.3 g)をエタノール200 mlに溶解させた溶液を95℃以上に加熱、攪拌中の熱水500 ml中に1時間かけて滴下した。その後、1時間攪拌を継続して熟成を行い、固液分離し、乾燥した後、 N_2 雰囲気下450℃で2時間焼成した。得られた粉末の評価結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	反応 pH	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	比表面積 (m^2/g)	粒度分布 (μm)			色 差		
				D_{10}	D_{50}	D_{90}	L^*	a^*	b^*
実施例 1	3	5×10^0	27	0.4	0.8	1.8	82	-0.7	7
	5	1×10^1	22	0.2	0.6	1.8	71	0.5	6
	7	2×10^1	20	0.3	0.7	2.0	69	0	10
実施例 2	3	3×10^0	28	0.3	0.5	2.3	85	0.2	4
	5	8×10^0	26	0.2	0.6	2.2	80	0.1	2
	7	4×10^1	19	0.4	0.8	2.7	76	0.5	8
実施例 3	5	1×10^1	23	0.3	0.5	1.6	71	-0.1	5
	7	3×10^1	21	0.2	0.4	1.7	65	0.1	6
	9	4×10^1	18	0.1	0.2	1.3	58	0.3	3
比較例 1	3	7×10^1	23	0.5	1.2	2.2	75	1.5	12
	5	5×10^1	24	0.6	1.5	2.7	83	0	12
	7	1×10^2	25	0.4	1.1	2.4	80	0.5	12
比較例 2	1	2×10^1	30	1.0	3.1	6.0	87	-1.2	13
	13	4×10^7	15	0.1	0.2	1.1	52	3.3	20
比較例 3	<1	7×10^4	50	1.3	7.6	19.8	58	5.0	21

表1のデータから明らかなように、本発明の製造方法で得られた高導電性超微粉二酸化スズの粒度分布はシャープである。

【0031】実施例4

実施例1、2及び3ならびに比較例1においてpH7の30条件下で得た導電性超微粉二酸化スズを恒温恒湿(80*

*℃、90%RH)下に放置し、その体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)の経時変化を調べた。その結果は表2に示す通りであった。

【0032】

【表2】

	初期	1日後	3日後	5日後	10日後	20日後
実施例 1	2×10^1	4×10^1	5×10^1	7×10^1	1×10^2	3×10^2
実施例 2	6×10^0	9×10^0	1×10^1	4×10^1	8×10^1	9×10^1
実施例 3	3×10^1	7×10^1	8×10^1	1×10^2	3×10^2	4×10^2
比較例 1	5×10^1	6×10^2	9×10^2	2×10^3	5×10^3	8×10^4

表2のデータから明らかなように、本発明の製造方法で得られた高導電性超微粉二酸化スズは対湿性、経時安定性に優れている。

【0033】

【発明の効果】本発明の高導電性超微粉二酸化スズはアンチモンを含有していないので毒性が無く安全であり、アンチモンに起因するような青黒味が無く、それ自体透明性に優れており、着色剤を併用することにより任意の色調を得ることができ、対湿性、経時安定性に優れてお

り、帯電・静電防止又は荷電調整用途に対して十分な導電性を有しており且つ樹脂中への高い分散性を有しているので、繊維、エマルジョン、インク、塗料、紙、プラスチック、ゴム、樹脂等に混入してそれらに導電性を付与することができ、ガスセンサー、CRT、ブラウン管等の埃付着防止に利用でき、帯電ローラー、感光ドラム、トナー、光ディスク、FD、テープ等の磁気記録媒体や太陽電池、液晶ディスプレイ等の内部電極等に用いることができる。